

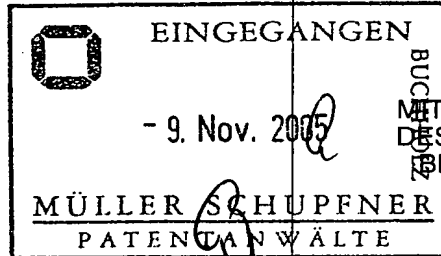
# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

PCT

An:

SCHUPFNER, Georg, U.  
Müller, Schupfner & Gauger  
Parkstrasse 1  
21244 Buchholz  
ALLEMAGNE



MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
BERICHTS ZUR PATENTIERBARKEIT

(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum  
(Tag/Monat/Jahr)

08.11.2005

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  
D-03004 PCT

## WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE2004/001414

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)  
02.07.2004

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)  
03.07.2003

Anmelder  
SASOL GERMANY GMBH et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Bericht zur Patentierbarkeit, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

### 4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Bericht zur Patentierbarkeit enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Der Anmelder wird auf Artikel 33(5) hingewiesen, in welchem erklärt wird, daß die Kriterien für Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit, die im Artikel 33(2) bis (4) beschrieben werden, nur für die internationale vorläufige Prüfung Bedeutung haben, und daß "jeder Vertragsstaat (...) für die Entscheidung über die Patentfähigkeit der beanspruchten Erfindung in diesem Staat zusätzliche oder abweichende Merkmale aufstellen" kann (siehe auch Artikel 27(5)). Solche zusätzlichen Merkmale können z.B. Ausnahmen von der Patentierbarkeit, Erfordernisse für die Offenbarung der Erfindung sowie Klarheit und Stützung der Ansprüche betreffen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung  
beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt  
D-80298 München  
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Parriche, S

Tel. +49 89 2399-7890





# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts D-03004 PCT	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Formblatt PCT/PEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE2004/001414	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02.07.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 03.07.2003
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C51/41, C07C57/04, C09D11/10, C08F2/48, A23L3/3436		
Anmelder SASOL GERMANY GMBH et al.		
<p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 10 Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben) , der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p>		
<p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Bescheids</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>		
Datum der Einreichung des Antrags  01.02.2005	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  08.11.2005	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Seelmann, M Tel. +49 89 2399-8335 	

---

**Feld Nr. I Grundlage des Berichts**

---

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
- ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
  - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
  - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der **Bestandteile\*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt*):

**Beschreibung, Seiten**

1, 4-10, 12, 14, 16-27	in der ursprünglich eingereichten Fassung
11	eingegangen am 30.05.2005 mit Schreiben vom 29.03.2005
2, 2a, 3, 13, 15	eingegangen am 16.09.2005 mit Telefax

**Ansprüche, Nr.**

1-20	eingegangen am 16.09.2005 mit Telefax
------	---------------------------------------

☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
- ☐ Beschreibung: Seite
  - ☐ Ansprüche: Nr.
  - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
  - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
  - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):
4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).
- ☐ Beschreibung: Seite
  - ☐ Ansprüche: Nr.
  - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
  - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
  - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

\* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

---

**Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

---

1. Feststellung
- |                                |                    |
|--------------------------------|--------------------|
| Neuheit (N)                    | Ja: Ansprüche 1-20 |
|                                | Nein: Ansprüche    |
| Erfinderische Tätigkeit (IS)   | Ja: Ansprüche 1-20 |
|                                | Nein: Ansprüche    |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche 1-20 |
|                                | Nein: Ansprüche:   |

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

**siehe Beiblatt**

---

**Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

---

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

**siehe Beiblatt**

**D1** US 5 998 646  
**D2** SU 614 089  
**D3** US 3 923 716 in der Anmeldung zitiert  
**D4** BE 763 157  
**D5** US 3 337 391  
**D6** US 2 940 957  
**D7** FR 1 205 366  
**D8** JP 63 247 037 Derwent-Abstrakt  
**D9** JP040 08 298  
**D10** US 5 952 151

### **Punkt V**

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung.

#### **V.1 Änderungen - Art.34(2)b) PCT**

Der Anspruch 1 wurde umformuliert, so daß er sich auf die stetige Zuführung von Sauerstoff im Fall  $M = \text{Al, Si, Sn, La, Zr, Cu und/oder Zn}$  beschränkt, wobei die Reaktionslösung zumindest 50% sauerstoffgesättigt ist (neuer Anspruch 1). Die stetige Zuführung von Sauerstoff im Fall von  $M = \text{Mg, Ca, Al, Si, Sn, La, Ti, Zr, Cu und/oder Zn}$  ist durch die ursprüngliche Anmeldung gestützt (ursprünglicher Anspruch 1 und Seite 3, Zeilen 34-36). Wegen der Offenbarungen aus **D1**, **D5**, **D6** und **D8** wurden im Anspruch 1 die Möglichkeiten  $M = \text{Mg, Ca und Ti}$  gestrichen. Der offensichtliche Fehler im Anspruch 3 "Alkohol- statt Alkoholat-Gruppe" wurde korrigiert (Regel 91.1 PCT). Die Beispiele 6 und 7 mit  $M = \text{Ti und Mg}$ , die jetzt nicht mehr unter den Schutzzumfang fallen, wurden als Vergleichsbeispiele gekennzeichnet. Die Beschreibung wurde dem neuen Anspruchssatz angepaßt. **D1** wurde auf Seite 2 erwähnt (Regel 5.1 a) ii) PCT). Die Kriterien vom Artikel 34(2) PCT sind daher erfüllt.

#### **V.2 Neuheit - Art. 33(2) PCT**

**D2** beschreibt Acrylsäure Li-Salz; **D4**  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Li}$  Salz und **D7** Sorbinsäure Na-Salz. Diese Carbonsäuremetallsalze unterscheiden sich von den der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOM}$  dadurch, daß  $M = \text{Li oder Na}$ ,  $n > 6$  oder durch mehr als eine anwesende Doppelbindung. Acrylsäure Al-Salz aus **D3** wird nicht mit der Umsetzung von Aluminumalkoholat hergestellt.

Anwendungen von Acrylsäuremetallsalzen in Beschichtungen, Druckfarbenzusammensetzungen, Pharmazeutika oder Fungizide sind aus **D1**, **D5-D6**, **D8-D10** bekannt.

Carbonsäure-**Ti**-Salze der Formel  $(C_nH_{2n-1}COO)_2M(R^1)$  und/oder auf Basis von Maleinsäure sind vom Stand der Technik bekannt (**D1**, **D5**, **D6**). Die Herstellung durch die Umsetzung von Metallalkoholat oder  $M(R^1)_2$  mit dementsprechenden Carbonsäuren ist auch schon in diesen Dokumenten offenbart (**D1**, **D5** und **D6**). Keine inerten Reaktionsbedingungen sind in **D1** und **D6** offenbart. Daher ist die Abwesenheit von Sauerstoff in diesen Dokumenten nicht ausgeschlossen. Die Sauerstoffsättigung wird in diesen Dokumenten nicht erwähnt.

Daher kann die Neuheit für die Gegenstände der Ansprüche 1-20 anerkannt werden.

### **V.3 Erfinderische Tätigkeit - Art. 33(3) PCT**

**D1** wird als nächstliegender Stand der Technik betrachtet. Die Carbonsäuremetallsalze aus **D1** unterscheiden sich dadurch, daß sie Ti-Salze (nicht im Anspruch 1 beinhaltet) sind. Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, bei dem reine Carbonsäuremetallsalze verschiedener Metallionen leichter erzeugt werden (weniger, leichtere Reinigungsschritte; leichter trennbare, geringere Nebenprodukte) und der Anfall ungewünschter polymerer Verbindungen vermieden wird. Die Lösung ist das Verfahren gemäß des Anspruchs 1, d.h. die Umsetzung von Carbonsäure der Formel  $C_nH_{2n-1}COOH$  und/oder Maleinsäure mit Metallalkoholat oder  $M(R^1)_2$  mit  $n = 2-6$  mit einer Doppelbindung in 2- oder 3- Stellung und  $M = Al, Si, Sn, La, Zr, Cu$  und/oder  $Zn$  unter stetiger Zuführung von Sauerstoff, so daß die Reaktionslösung zumindest zu 50% sauerstoffgesättigt ist.

Das Beispiel 1 verwendet Aluminium-tri-sec.-butanolat und Acrylsäure in Anwesenheit von polymerisationshemmenden Stoffen. Es wurde unter Stickstoffabdeckung durchgeführt (Seite 11, Zeile 12). Das polymerisierte Produkt bildet sich. Die weiteren Beispiele 2-10 werden in Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt. Keine Bildung von Polymeren wird festgestellt. Die vorgeschlagene Lösung löst daher das vorliegende technische Problem. Beispiel 6 der Anmeldung betrifft das Verfahren mit  $M = Ti$  unter stetiger Zuführung von Sauerstoff bis zu einem Gehalt von 15-30 Vol%. Beispiel 7 benutzt  $M = Mg$ , wobei Beispiele 2-5 als Metall  $Al$  oder  $Zr$  benutzen. Daher wird dieses Verfahren mit den gleichen technischen Effekten unabhängig von  $M$  durchgeführt. Die Produktion der polymerisierten Produkte wird daher nur durch die Sauerstoffsättigung der Reaktionslösung vermieden. Die Umsetzung wird in **D1** unter Atmosphärenabschluss durchgeführt. Da keine Angabe

in D1 über die Sauerstoffsättigung und deren Konsequenzen für polymerisierte Verbindungen gemacht wird, ist die vorgeschlagene Lösung nicht naheliegend. Der Gegenstand des Anspruchs 1 und abhängigen Ansprüchen 2-20 beruht auf einer erfinderischen Tätigkeit.

**Punkt VIII**

Die Ausdrücke "vorzugsweise" und "insbesondere" sind unklar, da sie keine Einschränkung des Schutzzumfangs des Patentanspruchs bewirken. Das Merkmal, das nach diesen Ausdrücken steht, wird als ganz und gar fakultativ betrachtet (PCT Richtlinien II-5.40). Wenn das nicht den Fall sein sollte, dann hätte jedes von diesen Merkmalen als unabhängiger Anspruch umformuliert werden sollen.

10/563237

IAP15 Rec'd PCT/PTO 03 JAN 2006

WO 2005/005364

28

D-03004 PCT

# Patentansprüche

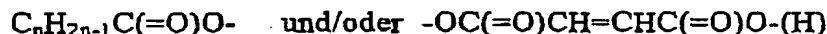
1. Verfahren zur Herstellung von Metallsalzen kurzkettiger, ungesättigter Carbon-  
säuren durch Umsetzung

- von Metallalkoholat-Verbindungen
- mit Carbonsäuren der allgemeine Formel



mit Doppelbindung in 2- oder 3- Stellung, worin n für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht,  
und/oder Maleinsäure,

- in Gegenwart von Sauerstoff (O<sub>2</sub>), wobei man Sauerstoff stetig so zuführt, dass die  
Reaktionslösung zumindest zu 50% sauerstoffgesättigt ist, und  
die Metallsalze zumindest eine Gruppe der Formel



und folgende Metalle oder deren Mischungen

Al, Si, Sn, La, Zr, Cu und/oder Zn

aufweisen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Sau-  
erstoff stetig so zuführt, dass die Reaktionslösung zumindest zu 90% sauerstoffgesättigt  
ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Metallsalze die allgemeine Formel



entsprechen und durch Umsetzung einer linearen oder verzweigten, ungesättigten Car-  
bonsäure der Formel



wobei n gleich 2, 3, 4, 5 oder 6 ist mit Doppelbindung in 2- oder 3- Stellung, vorzugs-  
weise in 2-Stellung, mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel



und ggf.



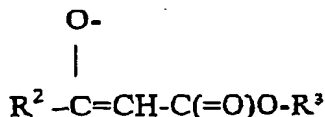
worin

a zumindest 1; b 0, 1, 2 oder 3 ist und (a+b) und c unabhängig voneinander eine ganze  
Zahl von 2 bis 4 sind,

M für das Metall gemäß Anspruch 1 steht,



$R^1$  für eine Alkoholat-Gruppe mit einem C1- bis C6- Kohlenwasserstoffrest steht, wobei  $R^1$  eine gesättigte, lineare oder verzweigte Alkoholat-Gruppe ist, herstellbar aus einem Alkohol mit zumindest einer -OH Gruppe, wobei die -OH Gruppen vorzugsweise primäre oder sekundäre -OH Gruppen sind, oder



mit  $R^2$  bzw.  $R^3$  gleich  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$  oder  $-\text{C}_4\text{H}_9$ , und wobei n,  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  für jedes a, b bzw. c unterschiedlich sein können und zumindest ein  $R^1$  in  $\text{M}(\text{R}^1)_c$  für eine Alkoholat-Gruppe mit einem C1- bis C6- Kohlenwasserstoffrest steht.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von stetig zugeführtem Sauerstoff in Form eines Gasgemisches, das Sauerstoff in einer Konzentration von 5 bis 30, vorzugsweise 15 bis 25 Vol.-% enthält, durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Temperaturen von 0 °C bis 150 °C, vorzugsweise 20 bis 100 °C, durchgeführt wird.

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Drücken von 2 bar<sub>abs</sub> bis 0,01 bar<sub>abs</sub> durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung lösemittelfrei durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in zumindest einem der nachgenannten Lösemittel durchgeführt wird: Kohlenwasserstoffe, Ester, Ether, Glycole und Glycol-mono-/di-ether.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall M Al, Si, Sn, La, Zr oder Cu ist, insbesondere Aluminium und/oder Zirkonium, vorzugsweise Aluminium.

5 11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung ein Metallalkoholat ist.

10 12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Abwesenheit von Wasser (kleiner 100 ppm) erfolgt.

15 13. Verwendung von Metallsalzen herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufweisend zumindest eine ungesättigte Carboxylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in der Carboxylgruppe bzw. deren Umsetzungsprodukten als oder in Beschichtungen, insbesondere als Additiv zu Verbesserung der Beschichtungshärte und/oder Beschichtungshaftung, und in Gummi-Werkstoffen.

20 14. Verwendung von Metallsalze herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als oder in Beschichtungsmaterial(ien) zur Beschichtung von Leder, Glas, Keramiken, Papier, Pappe, Kunststoffe, Metalle und Textilien.

25 15. Verwendung von Metallsalzen herstellbar nach einem der Ansprüche 1 und/oder 3 bis 12 aufweisend zumindest eine ungesättigte Carboxylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in der Carboxylgruppe, als Monomer und insbesondere als Co-Monomer in Polymerisationsprozessen, insbesondere radikalischen und/oder photoinitierten Polymerisationsprozessen.

30 16. Verwendung von Metallsalzen herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufweisend zumindest eine ungesättigte Carboxylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in der Carboxylgruppe als Additiv in strahlenhärtenden, insbesondere UV-härtenden, Kleberzusammensetzungen oder Kunststoffzusammensetzungen, enthaltend jeweils insbesondere weiterhin Photo-Initiatoren, insbesondere UV-Initiatoren.

35 17. Verwendung von Metallsalzen herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufweisend zumindest eine ungesättigte Carboxylgruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in der Carboxylgruppe in Druckfarbenzusammensetzungen, insbesondere als strahlenhärtendes Monomer.

18. Verwendung von Metallsalzen herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufweisend zumindest eine ungesättigte Carboxylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in der Carboxylgruppe bzw. deren Umsetzungsprodukten als Rheologiemodifikator, insbesondere in Druckfarbenharzen.

19. Verwendung von Metallsalzen herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufweisend zumindest eine ungesättigte Carboxylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in der Carboxylgruppe bzw. deren Umsetzungsprodukten als oder in Barriere-Beschichtungen für Folien gegen den Durchtritt von Sauerstoff und/oder Wasser.

20. Verwendung von Metallsalze herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12 gemäß zumindest einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Zusammensetzungen enthaltend die Metallsalze weiterhin

- 1 bis 5 Gew.% Photoinitiatoren, insbesondere aromatische Ketone, ggf. alkyliert und/oder alkoxyliert, vorzugsweise mit C1- bis C4- Alkyl- und/oder Alkoxy-latgruppen, und/oder
- 0,05 bis 2 Gew.% UV- und/oder Radikal-Stabilisatoren, insbesondere alkylierte und/oder alkoxylierte Hydroxyaromaten, vorzugsweise Phenole und unabhängig hiervon mit C1- bis C4- Alkyl- und/oder Alkoxy-latgruppen,

enthalten.

D03004 PC0036

10/563237

IAP15 Rec'd PCT/PTO 03 JAN 2006

2

Nachteilig an diesem Verfahren ist die Notwendigkeit zur Nutzung legierten Aluminiummetalls, wobei die Komponenten der Legierung teilweise hoch umweltbedenklich sind und deren Rückgewinnung sehr aufwendige Separationstechniken erfordert.

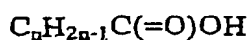
Die US 3,923,716 beschreibt die Herstellung eines Aluminiumacrylats in zwei Schritten. Zunächst wird Acrylsäure zu wässriger Natronlauge gegeben, um Natriumacrylat zu erhalten, welches wiederum mit Aluminiumtrichlorid zu (Mono-, di-, tri-) Aluminiumacrylat und Natriumchlorid umgesetzt wird. Das Aluminiumacrylat kann aufgrund seiner geringen Löslichkeit aus dem wässrigen Reaktionsgemisch vom gelöstem Natriumchlorid abgetrennt werden. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass eine große Menge in Wasser gelösten und teilweise mit Produkt verunreinigten Kochsalzes entsteht und entsorgt werden muss.

Aus der US 5 998 646 ist die Herstellung entsprechende Salze des Titans bekannt. Die stetige Zufuhr von Sauerstoff zur Umsetzung und eine gewissen O<sub>2</sub>-Sättigung wird in dieser aber nicht offenbart. Im Gegenteil wird unter reduziertem Druck bei Atmosphärenabschluss und erhöhter Temperatur umgesetzt, so dass die Abwesenheit von Sauerstoff und eine Lösungsmittelatmosphäre zu erwarten sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die vorbeschriebenen Nachteile zu überwinden, und insbesondere ein Verfahren bereit zustellen, bei dem ausschließlich unbedenkliche und leicht und vollständig abzutrennende Nebenprodukte entstehen und das zur Erzeugung sehr reiner Carbonsäuremetallsalze verschiedener Metallionen vorzugsweise unter Vermeidung des Anfalls ungewünschter polymerer Verbindungen geeignet ist, und ohne den Einsatz aufwendiger zusätzlicher Reinigungsschritte durchgeführt werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Metallsalzen kurzkettiger, ungesättigter Carbonsäuren durch Umsetzung

- von Metallalkoholat-Verbindungen
- mit Carbonsäuren der allgemeine Formel



mit Doppelbindung in 2- oder 3- Stellung, worin n für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht und/oder Maleinsäure (weniger bevorzugt),

2a

vorzugsweise in Gegenwart von Sauerstoff, wobei man Sauerstoff stetig so zuführt,  
dass die Reaktionslösung zumindest zu 50% sauerstoffgesättigt ist, und  
die Metallsalze zumindest eine Gruppe der Formel

5  $C_nH_{2n-1}C(=O)O-$  und/oder  $-OC(=O)CH=CHC(=O)O-(H)$

und folgende Metalle oder deren Mischungen

~~Mg, Ca,~~ Al, Si, Sn, La, Ti, Zr, Cu und/oder Zn

aufweisen

10 Insbesondere weisen die Metallsalze kurzkettiger, ungesättigter Carbonsäuren die  
allgemeine Formel



15

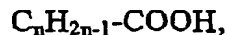
20

25

30

35

auf und sind erhältlich durch Umsetzung einer linearen oder verzweigten, ungesättigten Carbonsäure der Formel



wobei n gleich 2, 3, 4, 5 oder 6 ist mit Doppelbindung in 2- oder 3- Stellung, vorzugsweise in 2-Stellung, mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel III



und ggf. unter anderem



worin

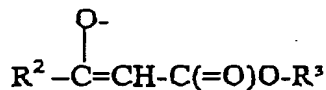
a zumindest 1 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist und

(a+b) und c unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 2 bis 4 sind,

M ~~Mg, Ca~~, Al, Si, Sn, La, Ti, Zr, Cu oder Zn, insbesondere Al, Ti oder Zr ist,

R<sup>1</sup> für eine Alkoholat-Gruppe mit einem C1- bis C6- Kohlenwasserstoffrest steht, wobei R<sup>1</sup> eine gesättigte, lineare oder verzweigte Alkoholat-Gruppe ist, herstellbar aus einem Alkohol mit zumindest einer -OH Gruppe, wobei die -OH Gruppen vorzugsweise primäre und/oder sekundäre -OH Gruppen sind, oder



mit R<sup>2</sup> bzw. R<sup>3</sup> gleich -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> oder -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> und

wobei n, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für jedes a, b bzw. c unterschiedlich sein können und zumindest ein R<sup>1</sup> in M(R<sup>1</sup>)<sub>c</sub> für eine Alkoholat-Gruppe mit einem C1- bis C6- Kohlenwasserstoffrest steht, insbesondere in Gegenwart von Sauerstoff (O<sub>2</sub>), wobei man Sauerstoff stetig so zuführt, dass die Reaktionslösung zumindest zu 50% sauerstoffgesättigt ist.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand des weiteren unabhängigen Verfahrensanspruchs 2, der Unteransprüche oder bzw. nachfolgend erläutert.

Erfindungsgemäß wird die Umsetzung vorzugsweise so in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt, dass die Reaktionslösung zumindest zu 50%, vorzugsweise zu zumindest 90%, sauerstoffgesättigt ist, etwa durch Zuführen eines Gasgemisches, das Sauerstoff in einer Konzentration von 5 bis 30 Vol.-%, vorzugsweise 15 bis 25

- als Entschäumer oder zur Herstellung von entschäumend wirkenden Produkten,
- zur Herstellung und/oder Modifikation von anorganischen Produkten, die funktionelle Gruppen enthalten können und
- zur Herstellung und Modifikation von Keramiken.

### Beispiele

#### Herstellung von flüssigen Metallsalzen ungesättigter Carbonsäuren

Die Versuche wurden in einem 500 ml Reaktionskolben aus Glas, ausgestattet mit einem Thermometer, einem Destillationsaufsatz, Tropftrichter, Rührer und Gaszu-  
leitung durchgeführt. Das erste Versuchsbeispiel wurde unter Stickstoffabdeckung,  
das zweite unter Pressluftdurchleitung durchgeführt. Zur Abführung der Reakti-  
onswärme wurde das Reaktionsgefäß mit Hilfe eines Wasserbades gekühlt. Der  
Sauerstoffgehalt des zugeführten Gases in den Beispielen 2 bis 7 betrug zwischen  
15 und 30 Vol% (ca. 21 Vol.%). Für die Beispiele 8 bis 10 lag die Reaktionsmi-  
schung sauerstoffgesättigt vor.

#### Beispiel 1: Herstellung eines Aluminium-triacrylates in Lösung (Vergleichs- beispiel)

In den Kolben wurden 123,1 g Aluminium-tri-sek.-butanolat, 119,9 g Diethylen-  
glycolmonobutylether, 0,7 g 4-Methoxyphenol und 2 g Kupferspäne vorgelegt, da-  
zu wurden 108 g Acrylsäure bei Raumtemperatur (25 °C) innerhalb 1 Stunde und 4  
Minuten mittels Tropftrichter zugetropft. Dabei stieg die Temperatur durch die Re-  
aktionswärme auf 36 °C an. Mit Hilfe des Wasserbades wurde das Gemisch auf  
25°C heruntergekühlt und 23 Minuten rühren gelassen bis die Temperatur wieder  
anstieg und das Produkt gelierte. Das Produkt polymerisierte unerwünschterweise,  
obwohl bei der Reaktion polymerisationshemmende Stoffe wie Kupferspäne und 4-  
Methoxyphenol zugegeben wurden.

#### Beispiel 2: Herstellung eines Aluminium-triacrylates in Lösung

In den Kolben wurden 102,1 g Aluminium-tri-isopropanolat, 120,1 g Diethylen-  
glycolmonobutylether, 0,7 g 4-Methoxyphenol vorgelegt, dazu wurden 108 g Ac-  
rylsäure bei Raumtemperatur (25 °C) innerhalb 15 Minuten mittels Tropftrichter  
zugetropft. Dabei stieg die Temperatur durch die Reaktionswärme auf 53 °C an.  
Mit Hilfe des Wasserbades wurde das Gemisch auf 39 °C heruntergekühlt. Das

**Beispiel 6: Herstellung eines Titan-tetra-acrylates in Lösung**  
**(nicht erfindungsgemäß)**

In den Kolben wurden 510,6 g Titan-tetra-butanolat, 498,6 g Diethylenglycolmonobutylether und 2,8 g 4-Methoxyphenol vorgelegt. Dann wurden 432,6 g Acrylsäure schnell mittels Tropftrichter zugetropft. Die Temperatur stieg dabei auf 50 °C an. Das Produkt blieb flüssig und stabil und konnte daher innerhalb von 30 Minuten auf 90 °C aufgeheizt werden. Mittels eines Vakuums bis auf einen Wert von 200 mbar wurde innerhalb 1 Stunde das Co-Produkt Butanol ausgetrieben.

**Beispiel 7: Herstellung eines Magnesium-di-acrylates in Lösung**  
**(nicht erfindungsgemäß)**

In den Kolben wurden 510,55 g Magnesium-di-butanolat, 498,6 g Diethylenglycolmonobutylether und 2,8 g 4-Methoxyphenol vorgelegt. Dann wurden 431,7 g Acrylsäure schnell mittels Tropftrichter zugetropft. Die Temperatur stieg dabei auf etwa 48 °C an. Das Produkt blieb flüssig und stabil und konnte daher innerhalb von 30 Minuten auf 90 °C aufgeheizt werden. Mittels eines Vakuums bis auf einen Wert von 200 mbar wurde innerhalb 1 Stunde das Co-Produkt Butanol ausgetrieben.

**Herstellung von festen Metallsalzen ungesättigter Carbonsäuren**

Zusätzlich wurden Versuche durchgeführt, um die Metallverbindungen der ungesättigten Carbonsäuren als Feststoff herzustellen.

Allgemeine Vorgehensweise / Apparatur:

Die Versuche wurden in einem 1000 ml Reaktionskolben aus Glas am Rotationsverdampfer und angeschlossener Vakuumpumpe durchgeführt. Mit Hilfe des angelegten Vakuums von 750 mbar wurde die Acrylsäure durch ein Glasrohr in den Kolben gezogen.

**Beispiel 8: Herstellung eines Aluminiumtriacrylates, lösemittelfrei**

In den Kolben wurden 204,2 g Aluminium-tri-isopropanolat vorgelegt, dazu wurden 216 g Acrylsäure bei Raumtemperatur (25 °C) innerhalb 8 Minuten auf oben beschriebene Weise zugegeben. Dabei stieg die Temperatur durch die Reaktionswärme auf 32 °C an, und es entstand ein weißer Feststoff. Danach wurde die Heizung des Rotationsverdampfers eingeschaltet und schrittweise auf 70 °C erhitzt. Gleichzeitig wurde der Unterdruck schrittweise auf 24 mbar eingestellt. Auf diese Weise wurde das Isopropanol ausgetrieben und ein weißer Feststoff in Pulverform erhalten.



**Formulierung 3**

Formulierung 3 besteht aus 31 % Aluminiumtriacrylat, 45 % n-Butylacrylat und 24 % 2-Propanol. Es entstand eine klare, leicht viskose Flüssigkeit.

**Formulierung 4**

Formulierung 4 besteht aus 30 % Aluminiumtriacrylat, 32 % 2-Hydroxyethylmethacrylat und 38 % 2-Butanol. Es entstand eine klare, leicht viskose Flüssigkeit.

**Formulierung 5**

Formulierung 5 besteht aus 35 % Aluminiumtrimethacrylat, 43 % n-Butylacrylat und 22 % 2-Propanol. Es entstand eine klare, leicht viskose Flüssigkeit.

**Formulierung 6**

Formulierung 6 besteht aus 21 % Aluminiumtriacrylat, 31 % n-Butylacrylat und 48 % Hydroxyethylmethacrylat. Es entsteht eine klare, leicht viskose Flüssigkeit.

**Formulierung 7 (nicht erfindungsgemäß)**

Formulierung 7 besteht aus 90 % Formulierung 3 und 10 % Tetra-n-butylzirconat. Es entstand eine klare, leicht viskose Flüssigkeit.

**Formulierung 8 (nicht erfindungsgemäß)**

Formulierung 8 besteht aus 70 % Formulierung 3 und 30 % Tetra-n-butylzirconat. Es entstand eine klare, leicht viskose Flüssigkeit.

**Formulierung 9 (nicht erfindungsgemäß)**

Formulierung 9 besteht aus 90 % Formulierung 3 und 10 % Tetra-n-butyltitanat. Es entstand eine klare, leicht gelbliche, leicht viskose Flüssigkeit.

**Formulierung 10 (nicht erfindungsgemäß)**

Formulierung 10 besteht aus 70 % Formulierung 3, 30 % Tetra-n-butyltitanat. Es entstand eine klare, leicht gelbliche, leicht viskose Flüssigkeit.

Alle Formulierungen 1 bis 10 beinhalten noch 3 Gew.% Photoinitiator (2,2-Diethoxyacetophenon) und ca. 0,15-0,2 Gew.% Stabilisator (4-Methoxy-phenol).